

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

공고특허0146983

(51) Int. Cl. 6  
C01G 25/02(11) 공고번호  
(24) 등록일자 특허0146983  
1998년05월14일

(21) 출원번호	특1995-001719	(65) 공개번호	특1996-029232
(22) 출원일자	1995년01월28일	(43) 공개일자	1996년08월17일
(73) 특허권자	금호석유화학주식회사 김흥기 서울시 종로구 서린동 70번지		
(72) 발명자	김동환 대전시 유성구 신성동 152 대림두레아파트 102동 103호 유기홍 대전시 유성구 전민동 정구나래아파트 110동 1002호		
(74) 대리인	송재근		

심사관 : 박용순

## (54) 마이크로웨이브를 이용한 지르코니아 미분말의 제조방법

## 요약

본 발명은 고주파 마이크로웨이브(microwave)를 이용한 열처리 공정에 의해 지르코니아 및 부분안정화 지르코니아 분말을 제조하는 방법의 개선 방법에 관한 것으로서 기존의 열처리에 의한 방법에 비해 생성된 결정크기가 작으며, 분말의 응집온도가 낮고 제조공정상에서 오염의 위험이 전혀 없으며, 제조시간이 현저히 단축되며 제조비용이 적게 드는 지르코니아 미분말의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명은 마이크로웨이브 흡수특성이 상온이나 800℃ 이내에서 일어나지 않고, 열충격이 강한 재료로 만들어진 반응용기(the housing jar)내에 지르코니아 수화물 겔(gel)을 마이크로파 흡수특성이 반응용기 보다 높고 일정한 형태 및 크기를 갖는 비드(beads)와 함께 최밀충진시킨 다음, 반응용기 주위를 알루미나계 혹은 알루미나실리카계의 고온 단열재로 단열처리 한다음 여기에 마이크로웨이브를 수분 내지 수십분간 조사하여 백색의 지르코니아 미분말을 얻는 방법이다. 여기서 얻어지는 지르코니아 미분말은 응집정도가 낮고 생성 결정크기가 작으며, 열처리 공정상에서 오염의 위험이 전혀 없으며 제조시간이 현저히 낮아(수분 내지 수십분) 제조원가 절감효과를 얻을 수 있다.

## 명세서

[발명의 명칭] 마이크로웨이브(microwave)를 이용한 지르코니아 미분말의 제조방법 [발명의 상세한 설명] 본 발명은 고주파인 마이크로웨이브(microwave)를 이용한 열처리 공정을 통하여 지르코니아 분말을 제조하는 방법의 개선된 방법에 관한 것으로, 본 발명의 방법으로 얻어지는 지르코니아 분말은 종전의 열처리 방법에 의하여 제조되는 지르코니아 분말에 비해 생성 결정의 크기가 작으며, 분말의 응집정도가 낮고 제조공정상에서도 오염의 위험이 전혀 없으며, 제조 시간이 현저히 짧아 제조비용이 적게 드는 이점이 있다.

미세분말의 지르코니아 혹은 부분 안정화 지르코니아는 촉매담체, 성형 가공용기의 다이(die), 노즐(nozzle) 또는 기계구조용 내벽 보호재질등의 여러용도를 갖는 세라믹스의 주원료로 사용된다. 특히, 파인세라믹 제품의 제조에 있어서 고밀도이면서 구상인 비교적 균일한 미립자의 분말이 필요하게 된다. 일반적으로 부분 안정화 지르코니아 소결체의 제조방법으로는 첫째 지르코니아 샌드를 알카리 용출후 산처리하여 지르코늄염 형태로 만든 다음, 산화 지르코늄을 1000℃ 이내에서 열처리하여 얻어지는 단사정 지르코니아 미분말에 이트리아(Yttria: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 칼시아(Calcia: CaO), 마그네시아(MgO)등의 안정화제를 혼합 하소시켜 성형 소결하는 방법이 있다. 그러나 이 방법으로 얻어지는 지르코니아 미분말은 입자 크기가 크고, 입도분포가 넓기 때문에 최종적인 성형체 및 소결체 특성에 나쁜 영향을 미치게 된다. 따라서 지르코니아 분말을 불일등의 기계적인 방법에 의해 미분화 처리할 수 없으나 분쇄 공정중에 분쇄 매질에 의한 오염이나 경제적인 면에서 분쇄 공정비용이 추가되어 산업적 활용이 어렵

게 된다. 두번째로는 상기 결점을 개량하기 위하여 지르코늄 알콕사이드 용액에 칼슘, 이트리아등의 안정화제를 화학 양론적으로 혼합해서 가수분해 처리한 후 열처리를 통하여 안정화제가 균일하게 분포된 단사정 혹은 정립정 지르코니아 미분말은 제조하는 방법이 있다.

그러나 상기의 방법에서 사용되는 지르코늄 알콕사이드 원료가 고가이며, 또한, 균일한 입도의 지르코늄 결정층 얻기 위해 반응조건의 정밀제어가 필수적이기 때문에 이를 위해 정밀하게 제어할 수 있는 설비가 추가로 필요하게 되어 제조비용이 높아 상업적인 대량 생산에는 적합하지 않다.

본 발명자는 고순도, 미립의 지르코니아 제조방법 중에서 제조공정이 다른 방법에 비해 단순하고 출발원료가 저렴하여 제조비용이 적게드는 침전법 또는 공침법으로 제조한 지르코니아 수화물의 겔(gel)을 이용하였다.

일반적으로 수화물의 겔에서 분말을 제조하기 위해서는 건조 및 하소 열처리 공정을 거치게 되는데, 건조시 수화물 입자간에 작용하는 물의 표면장력에 의해서 응집이 심하게 일어나게 된다. 이러한 입자는 하소후에도 그대로 응집된 단단한 형태를 유지하게 된다. 이렇게 응집된 입자를 출발물질로 하여 소결할 경우, 과도하게 성장된 소결체 입자(grain)로 인하여 기공이 생성되어 치밀한 소결체를 얻을 수가 없다.

이러한 공정상에서 필수적으로 수반하게 되는 생성분말의 응집을 억제하는 방법으로 본 발명에서는 마이크로웨이브(microwave)라는 전자기파를 이용하는 방법을 선택하였다. 즉, 물질에 따라 마이크로웨이브 흡수정도가 다르다는 사실을 이용하여 이 분야에 대하여 연구한 결과 일반적인 직접 가열방법에 의한 건조 및 하소열처리 공정에서 발생하는 분말의 응집을 현저히 억제시킬 수 있었다. 본 발명의 목적은 상온에서부터 800℃까지 마이크로웨이브 흡수 특성이 낮고 내열강도가 높은 재질로 구성된 반응용기(housing jar)내에 반응용기의 재질보다 상기 온도 범위에서 마이크로웨이브 흡수특성이 높은 비드(beads)와 지르코니아 수화물 겔을 함께 균일하게 혼합하여 충전시키고 반응용기 주위를 단열재로 처리한 후 마이크로웨이브를 조사(照射)시켜 지르코니아 미분말을 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

따라서, 본 발명의 방법에서는 분쇄공정이 필요없고, 생성 결정상도 15nm 이하의 균일한 크기를 갖는다. 또한, 열처리 공정상의 오염이 전혀 없으며 제조 사이클(cycle)이 수분내지 수십분대를 갖는 제조방법을 개발하였다. 따라서 본 발명에서는 단사정 지르코니아 미분말 뿐만 아니라 지르코니아 안정화제로 알려진 이트륨(Y), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg)의 염산염(Chloride Salt) 또는 질산염(Nitrate Salt)이나 이들의 조합물을 화학 양론적으로 중화 공침시켜 제조한 지르코늄 수화물 겔(gel)로부터 마이크로웨이브를 이용하여 부분안정화 혹은 정방정 지르코니아 미분말을 제조하는 방법을 함께 제공하는 것이다.

70년대 중반부터 마이크로웨이브가 세라믹 제조공정에 이용되기 시작하면서 특히, 금속산화물의 금속소결 방법에 관한 연구가 활발히 진행되고 있는 추세이다. 한편, 마이크로웨이브를 이용한 금속산화물 분말제조 관련연구도 진전되고 있다. 문헌[Am. Ceram. Soc. Bull. Vol. 50, NOV 1971(1971)]에 의하면 산화구리(CuO)

2)을 지르코니아 캐비티(cavity)를 사용하여 열처리 하였으며, 또 다른 문헌[ Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol. 124 (1988)p235-238]에서는 물라이트를 지르코니아 재질의 실린더형 캐비티로 사용하여 열처리하였다. 그러나 이들의 캐비티 구성을 지르코니아 재질로 할 경우 상온이나 수백도 이내에서 마이크로웨이브 흡수 특성이 뛰어나기 때문에 열처리 도중 열적 런어웨이(thermal run-away)가 발생하여 열충격에 의한 캐비티 파괴를 수반하게 된다. 또한 캐비티 내 충전되는 수화물 겔의 양이 많을 수록 마이크로웨이브 흡수특성에 의해 열처리도중 겔의 팽윤 현상(용기 밖으로 튀어나가는 현상)이 두드러지며 분말의 응집현상이 일부 잔존하게 된다. 이 경우 고가의 정밀한 온도제어기가 필요하게 되어 대용량의 상업적 이용에는 한계가 있게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 본 발명자들은 상온이나 수백도 이내에서 마이크로웨이브 흡수특성이 낮고 열충격이 비교적 강한 재질인 알루미나(Al

2O3), 실리콘카바이드(SiC), 석영(SiO2) 또는 보론나이트라이드(BN)로 반응용기(housing jar) 구성하고 반응용기 보다 상온이나 수백도 이내에서 마이크로웨이브 흡수특성이 강한 니켈산화물(NiO), 하프늄산화물(HfO2), 지르코니아(ZrO2), 페라이트등의 재질로 된 구상이며, 직경이 0.1~10mm인 비드(beads)와 지르코니아 수화물 겔(gel)을 반응용기내에 균일하게 혼합하여 최말 충전시킨 후 반응용기 주위를 충분히 단열이 되도록 알루미나계 혹은 알루미나실리카계 고온 단열재로 단열 처리하였다. 여기에 일정시간 마이크로웨이브(2.45GHz, 700w)를 조사한 결과, 캐비티 파괴 억제 및 부분 응집을 제어되며, 백색의 지르코니아 미분말을 얻을 수 있었다.

본 발명의 궁극적인 목적은 고주파인 마이크로웨이브를 이용한 열처리로 지르코니아 및 안정화 지르코니아 미분말을 제조하는 방법을 제공하는것이다. 본 발명의 실시예는 다음과 같다. 그러나 본 발명이 아래의 실시예로 국한되는 것이 아니다.

[비교예 1]지르코늄 옥시클로라이드(ZrOCL2·8H2O) 125.03g을 증류수를 이용하여 0.2M 농도의 산성용액으로 제조한 후 이 용액을 300rpm의 교반속도로 교반해주면서 일반적인 침전법으로 암모니아수(NH

$335\%$ 를 35ml/sec로 첨가한다. 이때 수화물 침전후 용액의 pH는 9.2이었다. 이어서 제조된 겔(gel) 용액을 증류수로 1차 세척한 다음, 여과공정(filtering)을 행한다. 여기서 제조된 지르코니아 수화물 겔중 117.95g을 지르코니아 재질의 반응용기(houding jar)내에 충전시킨후 알루미늄실리카계의 고온단열재로 반응용기 주위를 단열처리하였다. 여기에 마이크로웨이브(2.45GHz, 700W)를 조사한 결과, 미분말의 지르코니아 분말이 얻어졌다. 얻어진 분말의 x선 회절분석결과 단사정 결정상을 갖는 다결정체였다. 이때 조사시간은 6분이었다. 그러나 제조된 분말은 일부 응집체를 이루고 있었으며, 반응용기는 열충격에 의해 균열이 심하게 발생하였다.

[비교예 2]상기 비교예 1에서와 같은 방법으로 제조된 지르코니아 수화물 겔 147.52g을 알루미늄 재질의 반응용기에 충전시켜 알루미늄실리카계의 단열재로 반응용기 주위를 단열처리하였다. 여기에 마이크로웨이브(2.45GHz, 700W)를 조사한 결과 미분말의 백색분말이 얻어졌다. 얻어진 분말의 x선 회절분석결과 비정질상을 갖고 있음이 판명되었다. 이때 조사시간은 15분이었다. 제조된 분말은 일부 응집체를 이루고 있었으며, 알루미늄 재질의 반응용기는 아무 이상이 없었다.

[실시예 1]상기 비교예 1에서와 같은 방법으로 수화물 겔을 제조하여 알루미늄 재질의 반응용기를 사용하여 여기에 겔 147.52g과 3mm 지름을 갖는 지르코니아 비드(beads)를 균일하게 혼합하여 충전시킨 후 알루미늄실리카계의 단열재로 반응용기 주위를 단열처리하였다. 여기에 마이크로웨이브(2.45GHz, 700W)를 조사한 결과 미분말의 백색분말이 얻어졌다. 얻어진 분말의 x선 회절분석결과 비정질상을 갖고 있음이 판명되었다. 이때 조사시간은 15분이었다. 제조된 분말의 응집체는 발생하지 않았으며, 알루미늄 재질의 반응용기는 아무 이상이 없었다. 상기 마이크로웨이브의 주파수는 2.45GHz, 출력은 0.6~10Kw 범위가 적당하였다.

[실시예 2]상기 비교예 1에서와 같은 방법으로 지르코니아 수산화물 겔을 제조하여 알루미늄 재질의 반응용기를 사용하여 여기에 겔 147.52g과 3mm 지름을 갖는 지르코니아 비드(beads)를 균일하게 혼합하여 충전시킨 후 알루미늄실리카계의 단열재로 반응용기 주위를 단열처리하였다. 여기에 마이크로웨이브(2.45GHz, 700W)를 조사한 결과 미분말의 백색분말이 얻어졌다. 얻어진 분말의 x선 회절분석결과 단사정 결정상을 갖는 다결정체였다. 이때 조사시간은 30분이었다. 제조된 분말의 응집체는 발생하지 않았으며, 알루미늄 재질의 반응용기는 아무 이상이 없었다.

[실시예 3]지르코늄 옥시크로라이드( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) 62.52g, 질산이트륨( $Y(NO$

$35H_2O$ ) 4.38g과 증류수를 이용하여 1000ml 용기에 0.2M 농도의 산성용액을 제조한다. 이 용액을 300rpm의 교반속도로 교반해주면서 여기에 암모니아수( $NH$

$335\%$ 를 35ml/sec로 첨가한다. 이때 수화물이 침전된 용액의 pH는 8.7이었다. 이어서 제조된 겔(gel) 용액을 증류수로 1차 세척을 한 다음, 여과과정(filtering)을 행한다. 여기서 제조된 지르코니아 수화물 겔중 147.52g을 3mm 지름을 갖는 지르코니아 비드(beads)와 함께 균일하게 혼합하여 충전시킨후 알루미늄실리카계의 단열재로 반응용기 주위를 단열처리하였다. 여기에 마이크로웨이브(2.45GHz, 700W)를 조사한 결과 미분말의 백색분말이 얻어졌다. 얻어진 분말의 x선 회절분석결과 정방정 다결정상을 갖고 있었으며, 결정크기는 91.nm이었다. 이때 조사시간은 30분이었다. 제조된 분말의 응집체는 발생하지 않았으며, 알루미늄 재질의 반응용기는 아무 이상이 없었다.

[표1]

## 마이크로웨이브 처리에 의해 제조된 분말의 X-선 회절분석 결과

시료 번호	조사시간 (sec)	반응용기 재질	생성결정상	결정크기 (nm)	비드(bends) 크기(mm)	비고
1	$0.18 \times 10^3$	지르코니아	비정질	-	-	반응용기 정상
2	$0.36 \times 10^3$	지르코니아	단사정	8.9	-	반응용기 균열
3	$0.90 \times 10^3$	지르코니아	정방정	9.2	-	반응용기 균열
4	$0.36 \times 10^3$	알루미나	비정질	-	3	반응용기 정상
5	$0.90 \times 10^3$	알루미나	비정질	-	3	정 상
6	$1.20 \times 10^3$	알루미나	비정질	-	3	정 상
7	$1.38 \times 10^3$	알루미나	비정질	-	3	정 상
8	$1.50 \times 10^3$	알루미나	단사정	8.9	3	정 상
9	$1.40 \times 10^3$	알루미나	단사정	9.1	3	정 상
10	$1.80 \times 10^3$	알루미나	단사정	9.4	1	정 상
11	$1.80 \times 10^3$	알루미나	정방정	9.3	1	정 상

표1은 마이크로웨이브에 의해 지르코니아 수화물 겔로부터 제조된 분말의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 표이다. 여기서 정방정 지르코니아 결정크기와 단사정 지르코니아 결정크기는 각각 정방정 지르코니아의(111)면의 회절강도와 단사정 지르코니아의(111)면의 회절강도를 사용하여 쉐러(Scherrer)의 다음식으로 계산하였다.

$$Sc = 0.9\lambda / \beta \cos \theta$$

여기서,  $Sc$ =결정크기 $\lambda$ =복사파 파장( $CuK\alpha$ ), 15.405nm

$\beta$ =회절 피크에서의 반가폭 $\theta$ =회절 피크(peak)의 각도

## (57)청구의 범위

## 청구항1

마이크로웨이브(microwave)를 사용하여 지르코니아 수화물 겔(gel)로부터 미분말의 지르코니아를 제조하는 방법에 있어서, 상온에서부터 800℃까지 마이크로웨이브 흡수 특성이 낮고 내열강도가 높은 재질로 구성된 반응용기(housing jar)내에 반응용기의 재질보다 상기 온도범위에서 마이크로웨이브 흡수특성이 높은 비드(beads)와 지르코니아 수화물 겔을 함께 균일하게 혼합하여 충전시키고 반응용기 주위를 단열재로 처리한 후 마이크로웨이브를 조사(照射)시키는 지르코니아 미분말의 제조방법.

## 청구항2

제1항에 있어서, 지르코니아 수화물 겔은 지르코늄 클로라이드염(Zirconium chloride salt) 또는 지르코늄 나이트레이트염(Zirconium nitrate salt)을 화학침전법으로 처리하여 제조된 지르코니아 수화물과 염산염 또는 질산염 형태의 이트륨, 마그네슘, 또는 칼슘을 첨가하여 공침 제조된 지르코니아 수화물을 사용하는 지르코니아 미분말의 제조방법.

## 청구항3

제1항에 있어서, 반응용기(housing jar)의 재질이 알루미나( $Al_2O_3$ ), 실리콘카바이드(SiC), 석영( $SiO_2$ ) 보론나이트라이드(BN)인 지르코니아 미분말의 제조방법.

청구항4

제1항에 있어서, 비드(beads)가 니켈 산화물(NiO), 하프늄 산화물(HfO<sub>2</sub>), 지르코니아(ZrO<sub>2</sub>), 페라이트 재료로 된 지르코니아 미분말의 제조방법.

청구항5

제5항에 있어서, 비드(beads)가 구상이며, 직경 0.1-10mm인 지르코니아 미분말의 제조방법.